

**ELECTROLESS METAL PLATING METHOD**

Publication number: JP3253575  
Publication date: 1991-11-12  
Inventor: MATSUI TOSHIKI; IMAI TOMOYUKI; FUKUGAITO  
MASAAKI; HORIISHI NANA O  
Applicant: TODA KOGYO CORP  
Classification:  
- International: C23C18/30; C23C18/20; (IPC1-7): C23C18/30  
- European:  
Application number: JP19900052394 19900302  
Priority number(s): JP19900052394 19900302

Report a data error here

**Abstract of JP3253575**

**PURPOSE:** To obtain a uniform dense plating film having superior adhesion without using a noble metal catalyst by supporting colloidal particles of an autocatalytic metal on a body to be plated, reducing the supported particles and subjecting the body to electroless metal plating.

**CONSTITUTION:** A body to be plated is dipped in a hydrosol of an autocatalytic metal such as Ni to support colloidal particles of the autocatalytic metal on the body. The supported particles are then reduced with a reducing agent such as sodium borohydride and the body to be plated is subjected to electroless plating with a metal such as Ni, Co or Cu. A rugged body having a hydrophilic surface, e.g. a molded body of water absorbing fibers, an etched inorg. material or an etched org. polymer is preferably used as the body to be plated.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-253575

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

片内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)11月12日

C 23 C 18/30

6919-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 無電解金属めっき方法

⑯ 特 願 平2-52394

⑰ 出 願 平2(1990)3月2日

⑱ 発 明 者 松 井 敏 樹 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号 戸田工業株式会社創造センター内

⑲ 発 明 者 今 井 知 之 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号 戸田工業株式会社創造センター内

⑳ 発 明 者 福 垣 内 正 昭 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号 戸田工業株式会社創造センター内

㉑ 発 明 者 堀 石 七 生 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号 戸田工業株式会社創造センター内

㉒ 出 願 人 戸田工業株式会社 広島県広島市西区横川新町7番1号

明 本 田 登

1. 発明の名称

無電解金属めっき方法

2. 特許請求の範囲

(1) 被めっき物を自融性金属ヒドロゾルに浸漬させることにより前記被めっき物に前記自融性金属コロイド粒子を担持させ、次いで、該担持金属コロイド粒子を還元剤で還元処理した後、金属めっきすることを特徴とする無電解金属めっき方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、無電解金属めっき方法に関するものであり、詳しくは、均一且つ緻密であり、しかも密着性に優れている金属めっき被膜をパラジウム等の高価な貴金属触媒を用いることなく、経済的、工業的に有利に形成することを可能とした無電解金属めっき方法に関するものである。

本発明に係る無電解金属めっき方法の主な用途は、熱伝導材料、断熱材、電磁波シールド材、プ

リント基板、発熱体等である。

(従来の技術)

紙や不織布などの繊維成形物、ガラス、セラミックス及び高分子材料は本来絶縁体であるが、金属材料などに比べ軽量でかつ安価であることから、これらに金属めっきを施して各種金属を付与することにより、磁氣的性質及び導電性等の電氣的性質を持たせることが行われている。

金属めっき被膜は、優れた磁氣的、電氣的特性を有すると共に、長期に亘り安定であり、且つ、固形物等の接触により容易に脱落しにくいことが必要であり、その為には、均一且つ緻密であり、しかも密着性に優れていることが強く要求されている。

また、金属めっきの方法としては、経済的、工業的に有利な方法が強く要求されている。

従来、無電解金属めっき方法として最も代表的な方法は、被めっき物を塩化第一銅水溶液に浸漬処理して銅の2価イオンを被めっき物に吸着させる、所謂、感受性処理工程、めっき金属の成長

媒となり反応開始触媒として働くパラジウム等の貴金属触媒の微粒子を析出させる。所謂、活性化処理工程。活性化された触媒の作用により、金属イオンがめっき液中の還元剤により還元析出され金属めっき被膜が形成される。所謂、金属めっき工程の各工程を経由するものであり、この方法を基本として種々の改良が行われており、例えば、米国特許第2702253号公報、米国特許第3011920号公報及び特開昭61-63780号公報に記載の方法がある。

米国特許第2702253号公報に記載の方法は、被めっき物を強酸性塩化第一銅溶液に浸漬させる。所謂、感受性化処理をした後、水洗し、次いで、強酸性塩化パラジウム溶液に浸漬することにより、被めっき物表面にめっき金属の成長核となり反応開始触媒として働くパラジウム微粒子を析出させる。所謂、活性化処理を行った後、金属めっきする方法である。

米国特許第3011920号公報に記載の方法は、被めっき物にめっき金属の成長核となり反応開始触

媒を付与する際には、工程を数回反復しなければならず、あるいは、被めっき物から、触媒作用の妨げとなる銅水酸化物等の不純物を除去する為、被めっき物を強酸性パラジウム-銅コロイド溶液に浸漬した後、更に、アルカリ溶液中で浸漬処理する等、工程が複雑な方法であり、経済的、工業的でない。

また、前出特開昭61-63780号に記載の方法は、均一且つ緻密であり、しかも密着性に優れている金属めっき被膜が得られるが、一方、パラジウムコロイド等高価な貴金属コロイドを使用する為、経済的ではない。

上述した通り、均一且つ緻密であり、しかも密着性に優れている金属めっき被膜を高価な貴金属触媒を使用することなく、経済的、工業的に有利に形成することを可能とする無電解金属めっき方法の確立は現在最も要求されているところである。  
(課題を解決する為の手段)

本発明者は、均一且つ緻密であり、しかも密着性に優れている金属めっき被膜を高価な貴金属触

媒として他く強酸性のパラジウム-銅コロイドを付与し、次いで、金属めっきする方法である。

特開昭61-63780号公報に記載の方法は、吸水性繊維成形物を、界面活性剤により安定化されたパラジウムヒドロゾルに浸漬処理して、パラジウムコロイドを吸着させた後、乾固または、水洗し、次いで、金属めっきする方法である。

(発明が解決しようとする課題)

均一且つ緻密であり、しかも密着性に優れている金属めっき被膜を、経済的、工業的に有利に形成することを可能とした金属めっき方法は、現在最も要求されているところであるが、前出公知の金属めっき方法は、未だ、これら諸特性を満足するものではない。

即ち、前出米国特許第2702253号公報及び米国特許第3011920号公報に記載の方法は、例へも金属めっき被膜が不均一となりやすく、また、高価な貴金属パラジウムを触媒として用いるものである。更に、後者に記載の方法は、金属めっきの還元反応を生起させる為に必要な且つ十分なパラジウ

媒を使用することなく、また、経済的、工業的に有利に形成することを可能とする無電解金属めっき方法について種々検討を重ねた結果、本発明に到達したのである。

即ち、本発明は、被めっき物を自触媒性金属ヒドロゾルに浸漬させることにより前記被めっき物に前記自触媒性金属コロイド粒子を担持させ、次いで、該担持金属コロイド粒子を還元剤で還元処理した後、金属めっきすることからなる無電解金属めっき方法である。

(作用)

先ず、本発明において、最も重要な点に、被めっき物を自触媒性金属ヒドロゾルに浸漬させることにより前記被めっき物に前記自触媒性金属コロイド粒子を担持させ、次いで、該担持金属コロイド粒子を還元剤で還元処理した後、無電解金属めっきした場合には、高価な貴金属触媒を使用しなくても、均一且つ緻密であり、しかも密着性に優れている金属めっき被膜を形成させることが可能となるという事実にある。

本発明において、担持金属コロイド粒子を還元剤で還元処理するのは、担持金属コロイド粒子を基体に強固に定着させ、且つ、担持金属コロイド粒子の活性度を高め、引き続いて行われる金属めっきを円滑且つ十分に生起させる為である。

本発明において、均一且つ緻密であり、しかも密着性に優れている金属めっき被膜が形成される理由について、本発明者は、予め、被めっき物表面に金属めっきを生起させる成長法となり、また反応開始触媒としての作用を有する自融媒性金属コロイド粒子を均一に担持させ、次いで、担持させた自融媒性金属コロイド粒子をより強固に定着させ且つ活性度を高める還元剤により処理を行った後、無電解金属めっきを施すことによるものと考えている。

また、本発明においては、高価な貴金属触媒を使用しないから経済的、工業的に有利である。

次に、本発明方法実施にあたっての諸条件について述べる。

本発明における被めっき物としては、紙、不腐

ることができ、界面活性剤は、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド等の陽イオン性界面活性剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の陰イオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール、ノニルフェニルエーテル等の非イオン性界面活性剤を用いることができる。

自融媒性金属コロイド中における水溶性高分子又は水溶性高分子と界面活性剤の濃度は0.001～1.0wt%の範囲がよい。

本発明における自融媒性金属コロイドの担持濃度は、自融媒性金属コロイドを含むコロゾルの温度、濃度、水溶性高分子の種類及び界面活性剤の種類、被めっき物の種類等により異なる為、目的に応じて適当な条件を設定すればよい。

本発明における還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウムなどのアルカリ金属水素化ホウ素塩、ジメチルアミンボランなどのホウ素系還元剤の他、次亜リン酸ナトリウムなどのリン系還元剤、ヒドラジンなどの水溶液が用いられる。還元剤の量は、100 $\mu\text{mol/l}$ 以上3

重量部の範囲成形物、ガラス、セラミックス、高分子材料、金属及び金属化合物等自融媒性金属コロイドが吸着するものであればいかなるものでも対象とすることができる。殊に、表面が親水性で凹凸が大きなものがよく、吸水性繊維成形物やエッチング処理した無機材料及び有機高分子材料が好適である。

本発明における自融媒性金属コロゾルは、ニッケルイオン、コバルトイオン、銅イオン等の自融媒性金属イオンを含む水溶液を水溶性高分子又は水溶性高分子と陽イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤のいずれか一種又は二種との存在下で水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン等の還元剤で還元して得られる自融媒性金属コロイドを含む溶液を使用することができる。自融媒性金属コロゾル中における自融媒性金属濃度は0.01～30 $\mu\text{mol/l}$ の範囲がよい。

ここで水溶性高分子は、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等を使用す

る。ここで水溶性高分子は、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等を使用す

る。ここで水溶性高分子は、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等を使用す

(実施例)

次に、実施例により本発明を説明する。

表面抵抗は、三菱化成製表面抵抗計 (LOBST4) を用いて測定した値で示したものである。

めっきの密着性は、めっき終了1時間後にスコッチモンディングテープ (住友スリーエム製) をめっき物上に強く貼り付け、引きはがすことにより調べた。

<自融媒性金属コロイドを含むコロゾルの調製>

試料: A～B:

試料: A

硫酸ニッケル750 $\mu\text{mol}$ を含む水溶液1.5 $\text{ml}$ を溶解し、次いで純水で270 $\text{ml}$ に希釈した。この溶液を激しく攪拌しながら、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド150 $\text{mg}$ 、ポリビニルアルコール50 $\text{mg}$ を含む水溶液10 $\text{ml}$ を加え、次いで、水素

化ホウ素ナトリウム3 $\times$ cc1を含む水溶液20 $\text{cc}$ を滴下すると、溶液の色が急変し、 $\text{pH}$  9.0の黒色透明なニッケルヒドロゾル（金属濃度は2.5 $\times$ cc1/lに相当する、水溶性高分子及び界面活性剤の濃度は0.057 $\times$ に相当する。）を得た。

#### 試料：B

硫酸銅750  $\mu$ cc1を含む水溶液1.5  $\text{cc}$ を溶解し、次いで純水で270  $\text{cc}$ に希釈した。この溶液を激しく攪拌しながら、ゼラチン150 $\text{mg}$ を含む水溶液10  $\text{cc}$ を加え、次いで水素化ホウ素ナトリウム3 $\times$ cc1を含む水溶液20 $\text{cc}$ を滴下すると溶液の色が急変し、 $\text{pH}$  9.0の黒色透明な銅ヒドロゾル（金属濃度は2.5 $\times$ cc1/lに相当する、水溶性高分子の濃度は0.050 $\times$ に相当する。）を得た。

#### <無電解めっき液の調製>

##### 試料1～11：

#### 試料：1（ニッケルめっき液の調製）

塩化ニッケル（6水塩）0.10 $\times$ cc1、次亜リン酸ナトリウム0.3  $\times$ cc1をアンモニア2.0  $\times$ cc1を含む水に溶解した後、塩酸を用いて $\text{pH}$  3.9に調整し、

金属めっき処理を行った後、水洗、乾燥した。

得られたポリエステル不織布の表面は、ニッケル金属めっきによる金属光沢を呈していた。ニッケル金属めっき被膜が形成されているポリエステル不織布の表面抵抗値は0.70 $\Omega/\square$ であり、また、メンドーグテープを強く貼り付けはがしたところニッケル金属めっき被膜は剥離しなかった。

#### 実施例2

縦4.0  $\text{cm}$ ×横4.0  $\text{cm}$ の濾紙（東洋濾紙No.2）を試料Bの銅ヒドロゾル100  $\text{cc}$ に20 $^{\circ}\text{C}$ の温度で5分間浸漬した。

銅コロイド粒子が担持されている上記濾紙を別に用意した5.0 $\times$ cc1/lの水素化ホウ素ナトリウム水溶液100  $\text{cc}$ に20 $^{\circ}\text{C}$ の温度で1分間浸漬して担持銅コロイド粒子を還元処理し、水洗した。

得られた銅コロイド粒子が担持された濾紙を試料Bの無電解銅めっき液200  $\text{cc}$ に20 $^{\circ}\text{C}$ の温度で20分間浸漬し、銅金属めっき処理を行った後、水洗、乾燥した。

得られた濾紙の表面は、銅金属めっきによる金

色を加えて全容を1.8にした。

#### 試料：II（銅めっき液の調製）

ロッセル塩0.30 $\times$ cc1、水酸化ナトリウム0.52 $\times$ cc1、硫酸銅70 $\times$ cc1、炭酸ナトリウム0.14 $\times$ cc1、EDTA 34 $\times$ cc1を純水に溶解して500  $\text{cc}$ とし、さらに37%ホルムアルデヒドを100  $\text{cc}$ 加えて混合した。

#### <金属めっき>

##### 実施例1～2：

#### 実施例1

縦4.0  $\text{cm}$ ×横4.0  $\text{cm}$ 厚み0.05 $\text{cm}$ のポリエステル不織布を試料Aのニッケルヒドロゾル100  $\text{cc}$ に20 $^{\circ}\text{C}$ の温度で10分間浸漬した。

ニッケルコロイド粒子が担持されている上記ポリエステル不織布を別に用意した15  $\times$ cc1/lの水素化ホウ素ナトリウム水溶液100  $\text{cc}$ に20 $^{\circ}\text{C}$ の温度で1分間浸漬して担持ニッケルコロイド粒子を還元処理し、水洗した。

得られたニッケルコロイド粒子が担持されたポリエステル不織布を試料1の無電解ニッケルめっき液200  $\text{cc}$ に40 $^{\circ}\text{C}$ の温度で20分間浸漬しニッケル

金属光沢を呈していた。銅金属めっき被膜が形成されている濾紙の表面抵抗値は0.10 $\Omega/\square$ であり、また、メンドーグテープを強く貼り付けはがしたところ銅金属めっき被膜は剥離しなかった。

#### （発明の効果）

本発明に係る無電解金属めっき方法は、均一且つ緻密であり、しかも、密着性に優れている金属めっき被膜を高価な貴金属触媒を用いることなく、経済的、工業的に有利に形成することが可能である。

#### 特許出願人

戸田工業株式会社